

低合金鋼のガス窒化により形成する化合物層中の γ' 相および ϵ 相の相安定性に及ぼす炭素量の影響

平岡 泰*・渡邊 陽一*・梅澤 修**

Effect of Carbon Content on Phase Stabilities of γ' and ϵ in Compound Layer During Gas Nitriding for Low Alloy Steel

Yasushi HIRAOKA, Youichi WATANABE and Osamu UMEZAWA

[概要]

Fe に添加した 0.1 ～ 1.0% C が, Lehrer 図の γ' 相および ϵ 相の相安定性に及ぼす影響を CALPHAD 法による平衡熱力学計算により検討した。そして, 炭素量が 0.1 mass%, 0.45 mass% および 1.0 mass% と異なる 3 種類の鋼においてガス窒化処理による実験検証を行った。炭素は ϵ 相を低温・低窒化ポテンシャル側へ安定化させ, 一方でこの領域に存在する γ' 相を不安定化させる。また, ガス窒化処理で形成した表面相構造は, 鋼材炭素量に依存せず, ほぼ 0.1% C 鋼の計算結果に一致した。これはガス窒化処理中の表面脱炭現象によるものと考えられる。

(2014 年 6 月 3 日受理)

[Abstract]

The effect of carbon content in iron on the stability of γ' and ϵ phases in the Lehrer diagram was investigated by the thermodynamic equilibrium calculation using CALPHAD method. The low alloy steels with different carbon content of 0.1 mass%, 0.45 mass% and 1.0 mass% were adopted for gas nitriding, and their nitrided phases were identified. The ϵ -phase is stabilized at lower nitriding temperature and with lower nitriding potential as the increase of the carbon content, while the γ' -phase is unstabilized there. The phases in the gas nitride layer of the steels showed a good agreement with the calculation result of 0.1%C containing steel. Decarburization during the nitriding may be responsible for the insensitive with carbon content of the steels.

Key words : Gas Nitriding, Lehrer Diagram, Carbon Content, Carbon Steel, CALPHAD, Decarburizing

1. はじめに

窒化処理は鋼の代表的な表面硬化処理の一つである。その処理温度が共析変態点以下であるため, 浸炭や高周波焼入れなど他の表面硬化処理と比べて熱処理後のひずみが少なく, 高い寸法精度を必要とする機械部品などに広く適用されている。特にガス窒化処理とガス軟窒化処理は広く普及しており, H_2 センサを用いた窒化ポテンシャル (K_N) 制御⁽¹⁾により, 鋼材表面に生成する化合物層中の γ' 相 ($Fe_4(N,C)_{1-x}$) と ϵ 相 ($Fe_2(C,N)_{1-x}$) の比率の制御⁽²⁾, あるいは化合物層の生成しない処理が可能である⁽³⁾。しかし, 窒化により鋼表面に生成される化合物層は, その厚さや構成する相により鋼材の疲労強度や耐摩耗性などに大きな影響を及ぼすことから⁽¹⁾, 鋼材の使用環境に合わせた最適化を要する。

K_N 制御によるガス窒化処理では, 窒化条件の設定に Lehrer 図⁽⁴⁾が活用されている。Lehrer 図は, 母相 α 相, γ' 相, ϵ 相のいずれかの相が鉄表面で安定となるかを判定できる温

度と K_N を軸とした平衡状態図であり, 窒化条件と生成相の関係を把握できる利便性がある。しかしながら, 実用上重要な合金鋼の Lehrer 図はなく, 生産現場では, 純鉄をベースとした Lehrer 図が近似的に用いられている。

最近では市販熱力学計算ソフトウェアの発展により, 合金鋼における Lehrer 図の計算も可能となっている⁽⁵⁾。著者らは, 構造用鋼における基本合金元素 (C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Al, V) がそれぞれ単独に添加された場合の γ' 相および ϵ 相の相安定性に及ぼす合金元素種の影響を熱力学計算により系統的に明らかにし, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Al, V それぞれの添加が γ' 相と ϵ 相の相安定性に及ぼす影響は, C の影響に比べると非常に小さいことを明らかにした⁽⁶⁾。一方, 炭素は, 従来から ϵ 相を安定化する元素として知られており, Fe-C 二元合金における Lehrer 図の計算結果⁽⁷⁾も示されているが, 実用鋼を対象とする炭素量の影響について系統的な実験結果はほとんどみられない。

実用鋼を対象とした精度の高い Lehrer 図を得ることを最終目標に, 本研究では, 炭素量の異なる低合金鋼を用いた系統的実験検証から, ガス窒化処理により形成される窒化物相と計算結果の相関関係に及ぼす炭素量の影響について明らかにすることを目的とした。

* パーカー熱処理工業(株) (Parker Netsusyori Kogyo Co., Ltd., 3-13-10 Tamachi Kawasaki-ku Kawasaki-city 210-0822)

** 横浜国立大学 (Yokohama National University)

Table 1 The chemical compositions of test steels (mass%).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Ni
S10C	0.09	0.22	0.6	0.022	0.002	0.10
S45C	0.45	0.21	0.6	0.020	0.002	0.10
Fe-1.0%C	0.99	0.19	0.6	0.021	0.002	0.11

Table 2 Conditions for gas nitriding.

Temperature [°C]	Time [ks]	Nitriding Potential [atm ^{-1/2}]			
550	72	0.09	0.3	1.0	2.4
500	72	0.15	0.5	1.7	4.0
450	144	0.27	0.9	3.1	7.2

2. 方 法

2.1 熱力学計算方法

Lehrer 図の計算は、熱力学ソフトウェア Pandat⁽⁸⁾と熱力学データベース PanFe8⁽⁹⁾を用いて行った。まず、鉄炭窒化物 (γ' 相や ε 相など)、母材 α 相と窒素や炭素との固溶体について、それぞれのギブスエネルギーを副格子モデルにより計算し⁽⁷⁾、CALPHAD 法⁽¹⁰⁾による多元系平衡状態図を得た。平衡状態図の計算結果から、その系における窒素の化学ポテンシャル μ_N 、さらに窒素の活量を計算した。窒素の活量 a_N は以下の式 (1)⁽¹¹⁾により求めた。

$$a_N = \exp\left(\frac{\mu_N - \mu_{N_{\text{gas}}}}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 $\mu_{N_{\text{gas}}}$ は $N(1/2N_2)$ ガスの自由エネルギー⁽¹²⁾、 R はガス定数 [$J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$]、 T は絶対温度 [K] である。そして、Fe 表面におけるアンモニアの分解反応から得られる式 (2) の関係⁽¹³⁾を用いて活量から K_N へと変換した。

$$K_N = \frac{a_N}{K_T} \quad (2)$$

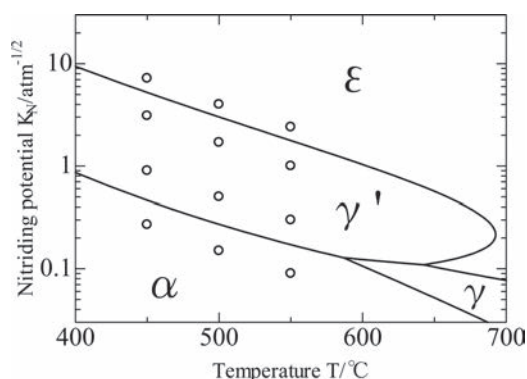
ここで、 K_T はアンモニア分解反応の平衡定数である⁽¹³⁾。以上より、Lehrer 図を描いた。この手法を用いて計算した純鉄の Lehrer 図は、過去に方向されたものとよく一致し、その妥当性が確認されている⁽⁶⁾。

Fe-C 二元合金の平衡状態図計算は、Fe に対する C の添加量を 0.1 mass%, 0.45 mass%, 1.0 mass% として、窒素と温度を軸とした切断状態図の計算を 0 ~ 10 mass%N の窒素濃度範囲、また 450°C ~ 700°C の温度範囲で行った。この計算結果から γ' 相と ε 相の相安定性に及ぼす炭素の影響を評価した。

2.2 供 試 材

炭素の影響を詳しく調べるため、炭素量が計算条件と同じ 0.1 mass%, 0.45 mass%, 1.0 mass% の異なる 3 種類の低合金鋼を供試材に用いた。Table 1 に供試材の化学組成を示す。

供試材は、真空高周波誘導炉で溶解した 7 kg 鋼塊を、熱間鍛造によって $\phi 22$ mm 丸棒に加工した。その後、長手方

**Fig. 1** Lehrer diagram drawn by CALPHAD method with the database of PanFe8 for iron. Open plots indicate the conditions of gas nitriding in Table 2.

向に垂直に $\phi 22$ mm \times 6 mm の円柱状試験片を切り出した。各試験片には、焼入れ処理または焼入れ・焼戻し処理を施した。すなわち、S10C 鋼は 950°C で 1.8 ks 保持後水冷した。S45C 鋼は 880°C で 1.8 ks 保持後油冷し、その後 550°C で 3.6 ks 保持後空冷した。Fe-1.0%C 鋼は 820°C で 1.8 ks 保持後油冷し、その後 180°C で 5.4 ks 保持後空冷した。熱処理後、各試験片の表面を 0.25 mm 研削し、#400 まで機械研磨仕上げを施した。

2.3 ガス窒化処理方法

試験片をアセトン中で超音波洗浄後に、ガス窒化処理に供した。Table 2 に実施した窒化処理温度、 K_N の値、また Fig. 1 に 2.1 節の手法で計算された純鉄における Lehrer 図上でのその位置を示す。窒化温度条件は 450°C、500°C また 550°C の 3 種であり、各温度において純鉄の Lehrer 図における主要な相である α 相、 γ' 相、 ε 相のそれぞれの相境界近傍を与える K_N 条件、すなわち 450°C においては 0.27 atm^{-1/2}、0.9 atm^{-1/2}、3.1 atm^{-1/2}、7.2 atm^{-1/2}、500°C においては 0.15 atm^{-1/2}、0.5 atm^{-1/2}、1.7 atm^{-1/2}、4.0 atm^{-1/2}、また 550°C においては 0.09 atm^{-1/2}、0.3 atm^{-1/2}、1.0 atm^{-1/2}、2.4 atm^{-1/2} の窒化ポテンシャルを選定した。さらに窒化時間については、550°C で合金鋼の拡散層が軟化しない実用的な範囲で 72 ks を選定した。ただし、450°C においては 72 ks のガス窒化処理時間では化合物層厚さが薄く、後述する X 線回折による測定が困難となるため、500°C と同程度の化合物層厚さとなるよう 144 ks まで延長してガス窒化処理を実施した。

ガス窒化処理では、設定した K_N 値になるよう、Process Electronic 社製の H2smart^{TM(14)} を使って炉内の H_2 濃度を連続的に分析し、設定された K_N 値になるようマスフローコントローラにより NH_3 流量を制御した。 K_N 値の算出は、測定された炉内 H_2 濃度と式 (3) に示した NH_3 分解反応⁽¹³⁾ から炉内 NH_3 濃度を逆算し、式 (4)⁽¹³⁾を用いて行った。



$$K_N = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \quad (4)$$

ここで、 p_{NH_3} と p_{H_2} は炉内のアンモニア分圧と水素分圧であり、炉内全体の圧力は 1 atm と仮定した。また、 NH_3 のみ

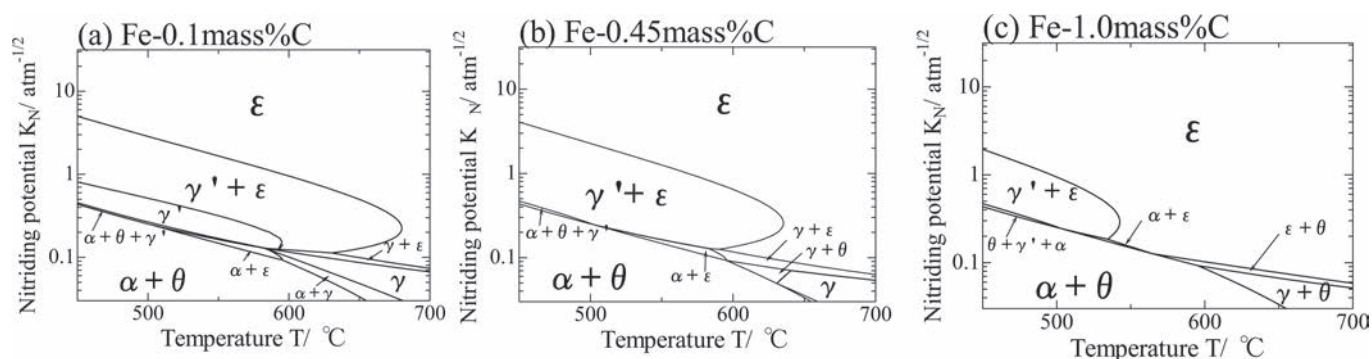


Fig. 2 Lehrer diagrams of Fe-C binary alloy : (a) 0.1 mass%C, (b) 0.45 mass%C, (c) 1.0 mass%C.

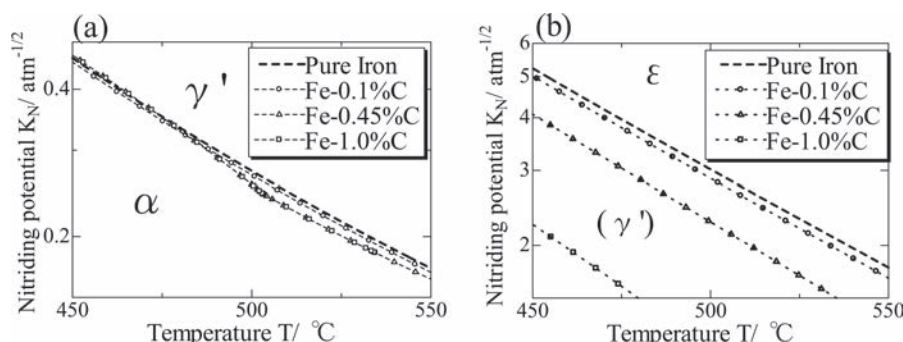


Fig. 3 A part of the Lehrer diagram of Fe-C (=0.1 mass%C, 0.45 mass%C, 1.0 mass%C) binary alloy calculated by CALPHAD method using the database of PanFe8, describing the phase equilibrium boundary : (a) α and γ' , (b) γ' and ϵ in iron.

で炉内 K_N 値を設定値まで下げられない場合は、 H_2 と N_2 が 3 : 1 割合の混合ガスを炉内に一定流量で流しながら処理を行った。

2.4 X線回折測定および光学顕微鏡組織観察

ガス窒化処理された試験片の表面について、粉末X線回折装置((株)リガク製 SmartLab, Co 対陰極, 45 kV-60 mA)を用いた微小角入射X線回折法⁽¹⁵⁾による回折角 2θ の測定を行った。X線入射角は 1° であり、X線侵入深さ t は、回折線利用率を 99% ($K_X=4.61$)、X線入射角を β 、また α -Fe、 γ' 相、 ϵ 相の線吸収係数 $\mu \text{ cm}^{-1}$ をそれぞれ、415.7, 358.4, 339.9 として⁽¹⁶⁾、式(5)⁽¹⁷⁾を用いて計算すると、約 $1.0 (\alpha\text{-Fe}) \mu\text{m}$ と約 $1.2 \mu\text{m}$ (γ' 相, ϵ 相)となる。したがって、本測定では約 $1.0 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の深さ領域を解析した結果が得られると推定される。

$$t = \frac{K_X \sin \beta}{2\mu} \quad (5)$$

X線回折後、試験片 $\phi 22 \text{ mm}$ 平面中心部の縦断面を光学顕微鏡により観察し、窒化層表面に形成された化合物層の観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 合金鋼のLehrer図計算結果

Fig. 2 に Fe-C 二元系合金における Lehrer 図の計算結果を示す。Fe-C-N 三元系の場合、純鉄の Lehrer 図には現れない γ' 相と ϵ 相の二相域が生じ、 γ' 単相域は Fe-0.1 mass%C のみ現れ、Fe-0.45 mass%, 1.0 mass%C では現れない。また、 α 単相域は消滅してセメント石 (θ) 相との二相域と

なる。

次に、 γ' 相と ϵ 相の相安定性に対する炭素の影響を定量的に把握するため、純鉄における γ' 相と α 相、 γ' 相と ϵ 相の相境界近傍を拡大して Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示した Fe-C 二元合金の境界線は、Fig. 2 の計算結果から α 相が現れる前後の境界線を Fig. 3 (a) に、また ϵ 相が現れる前後の境界線を Fig. 3 (b) に示した。なお、ガス窒化処理の温度域である $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ を選択して図示した。 γ' 相の相安定性は、Fe-0.1 mass%C においては、同一温度における純鉄の結果と比べて γ' 相を低 K_N 側へ安定化させる (Fig. 3 (a))。しかし、例えば 500°C の相境界位置では純鉄のそれに比べて、 $0.02 \text{ atm}^{-1/2}$ 程度の小さいのみであり、その影響は非常に小さい。Fe-0.45 mass%C と Fe-1.0 mass%C については、 γ' 単相は現れず、 $\gamma' + \epsilon$ の 2 相域となるため γ' 相への安定性を直接判定できないが、 α 相の生成域は Fe-0.1 mass%C と同程度に低 K_N 側へ下がっている。一方、高 K_N 側 ($\gamma' + \epsilon$ 2 相と ϵ 相の境界線) では ϵ 相が炭素量の増加と共に大幅に低 K_N 側へ拡大しており、例えば 500°C での相境界位置の移動量でみると、Fe-0.1 mass%C では約 $-0.1 \text{ atm}^{-1/2}$ と少ないものの、Fe-0.45 mass%C では約 $-0.7 \text{ atm}^{-1/2}$ 、Fe-1.0 mass%では約 $-1.8 \text{ atm}^{-1/2}$ である。

以上より、同一温度での純鉄の結果と比べて、いずれの添加量とも γ' 相と ϵ 相の相境界を低 K_N 側へ移動させ、 ϵ 相領域が低 K_N 側に拡大して安定化している。Du⁽⁷⁾ は炭素活量増加に伴う低温・低 K_N 側への ϵ 相安定化を報告しており、本研究の計算結果の傾向はこれとほぼ一致する。

Table 3 Phase analyses for the specimen surfaces of S10C, S45C and Fe-1.0 mass% C as gas nitrided. Hatched columns are highlighted mismatches of stable phases between XRD analyses and CALPHAD calculations.

	Nitriding Potential	0.27 [atm ^{-1/2}]			0.9 [atm ^{-1/2}]			3.1 [atm ^{-1/2}]			7.2 [atm ^{-1/2}]		
	Steels	S10C	S45C	Fe-1.0% C	S10C	S45C	Fe-1.0% C	S10C	S45C	Fe-1.0% C	S10C	S45C	Fe-1.0% C
450℃	X-ray diffraction	α	α	α	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	ε	ε	ε
	Calculation	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	γ'	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	ε	ε	ε	ε
	Nitriding Potential	0.15 [atm ^{-1/2}]			0.5 [atm ^{-1/2}]			1.7 [atm ^{-1/2}]			4.0 [atm ^{-1/2}]		
	Steels	S10C	S45C	Fe-1.0% C	S10C	S45C	Fe-1.0% C	S10C	S45C	Fe-1.0% C	S10C	S45C	Fe-1.0% C
500℃	X-ray diffraction	α	α	α	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'(+\alpha)$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	ε	ε	ε
	Calculation	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	γ'	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	ε	ε	ε	ε
	Nitriding Potential	0.09 [atm ^{-1/2}]			0.3 [atm ^{-1/2}]			1.0 [atm ^{-1/2}]			2.4 [atm ^{-1/2}]		
	Steels	S10C	S45C	Fe-1.0% C	S10C	S45C	Fe-1.0% C	S10C	S45C	Fe-1.0% C	S10C	S45C	Fe-1.0% C
550℃	X-ray diffraction	α	α	α	γ'	γ'	γ'	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$
	Calculation	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	γ'	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	$\gamma'+\varepsilon$	ε	ε	ε	ε

3.2 X線回折結果

Table 2 の条件によりガス窒化された S10C 鋼, S45C 鋼, Fe-1.0 mass% C 鋼の表面 X 線回折結果と, 3.1 項で得られた計算結果との比較を Table 3 に示す。なお, 供試材は実用鋼と同等の Si や Mn などの不純物元素を含んでいるが, 計算結果は Fig. 3 を S10C 鋼, S45C 鋼, Fe-1.0 mass% C 鋼の Lehrer 線図として近似的に扱う。

各温度において選定した 4 水準の K_N 値から, 最も低い水準 (450℃- K_N 0.27, 500℃- K_N 0.15, 550℃- K_N 0.09) では, いずれの鋼種も Fig. 2 の計算結果では $\alpha+\theta$ 二相域であるのに対し, 実験結果では α 単相域であることから両者は一致しない。次に, 各温度で K_N 値が 2 番目に低い水準 (450℃- K_N 0.9, 500℃- K_N 0.5, 550℃- K_N 0.3) では, S10C 鋼以外の鋼種では計算結果と実験結果は一致しなかった。ただし, S10C 鋼の X 線回折結果から α 相と γ' 相の二相が検出されており, 計算結果である γ' 単相の結果とは一致していないが, X 線強度プロファイルの測定結果から γ' 相に対する α 相の相対強度が約 1/7 と非常に小さいことや光学顕微鏡組織観察結果から化合物層厚さが前者の条件ではサブミクロン～1.5 μm 程度, 後者の条件では 1 μm ～ 3 μm 程度と薄いため母材のピークを検出したものとし, ここでは同定された α 相は除外して判定した。次に, 各温度で K_N 値が 2 番目に高い水準 (450℃- K_N 3.1, 500℃- K_N 1.7, 550℃- K_N 1.0) では, S10C 鋼, S45C 鋼では計算結果と実験結果が一致し, Fe-1.0 mass% C 鋼では一致しなかった。最後に, 各温度で K_N 値が 1 番高い水準 (450℃- K_N 7.2, 500℃- K_N 4.0, 550℃- K_N 2.4) では, 550℃- K_N 2.4 の結果以外はいずれの鋼種も計

算結果と実験結果は一致した。

3.3 光学顕微鏡組織

Fig. 4 に S10C 鋼における各条件でのガス窒化処理後の光学顕微鏡観察および化合物層厚さの結果を示す。各温度で最も低い K_N の条件 (450℃- K_N 0.27, 500℃- K_N 0.15, 550℃- K_N 0.09) 以外はすべて, 表面に化合物層の生成が見られ, この結果は前項の X 線回折結果と一致する。また, 化合物層厚さは, K_N や温度によって異なり, K_N や温度が高くなるほど厚くなる傾向がみられる。2.4 節で述べたように, X 線侵入深さは γ' 相や ε 相では約 1.2 μm であるため, 450℃- K_N 0.9 と 500℃- K_N 0.5 の条件は化合物層の表面側にとどまらず, 表面～内部まで化合物層全体の相構造解析を行っている。各温度における最も低い K_N 値で化合物層が生成しない結果, また K_N 値や温度が高いほど化合物層が厚くなる傾向は, S45C 鋼, Fe-1.0 mass% C 鋼でも同様であった。ただし, S10C 鋼よりも S45C 鋼と Fe-1.0 mass% C 鋼の方が化合物層厚さは厚くなる傾向がみられた。Fig. 5 に Table 3 の X 線回折結果から γ' 単相を示す 550℃- K_N 0.5-72 ks の処理条件, また ε 単相を示す 500℃- K_N 4.0-72 ks の処理条件における S45C 鋼, Fe-1.0 mass% C 鋼の光学顕微鏡組織観察結果を示す。S10C 鋼に比べ S45C 鋼や Fe-1.0 mass% C 鋼の方が, 前者の γ' 単相の条件ではサブミクロン程度, 後者の ε 単相の条件では 4 ～ 5 μm 程度化合物層が厚くなっている。さらに, S45C 鋼よりも Fe-1.0 mass% C 鋼の方がサブミクロン～1 μm 程度化合物層はさらに厚くなる傾向がみられた。

ポーラス構造については, Fig. 4 の S10C 鋼の結果から K_N や温度が高くなるほど化合物層中に占める割合が増加す

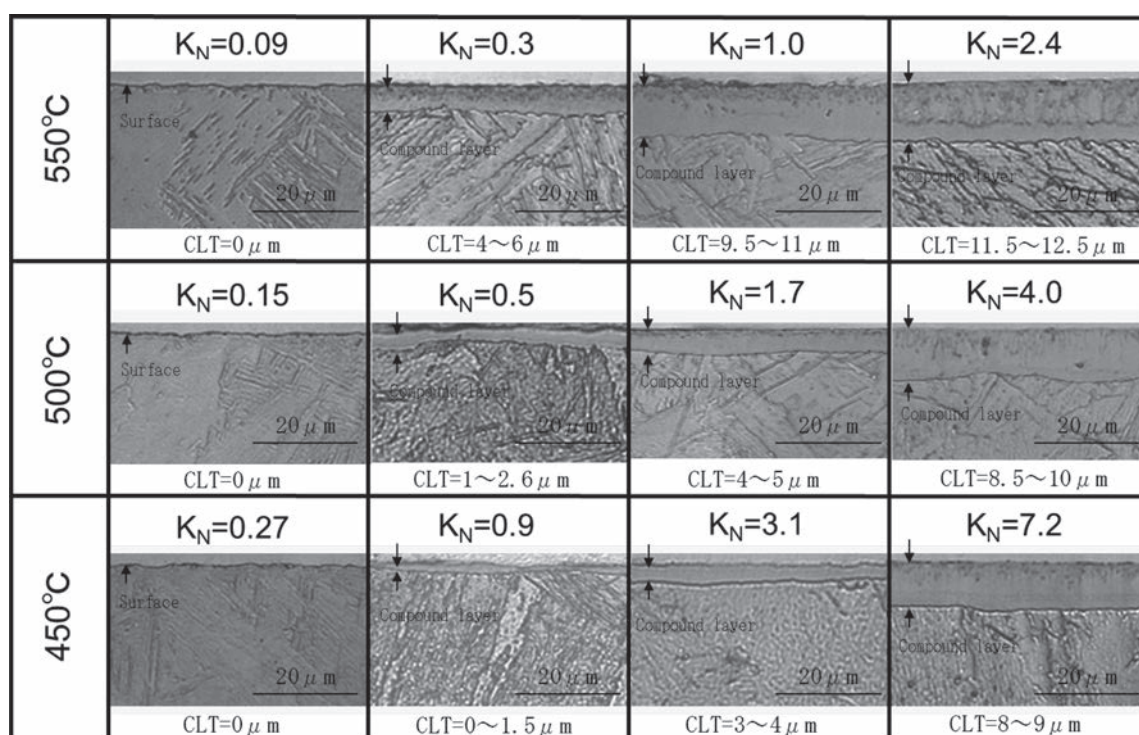


Fig. 4 Microstructures near the surface of gas-nitrided S10C steel in the cross section. CLT stands for compound layer thickness.

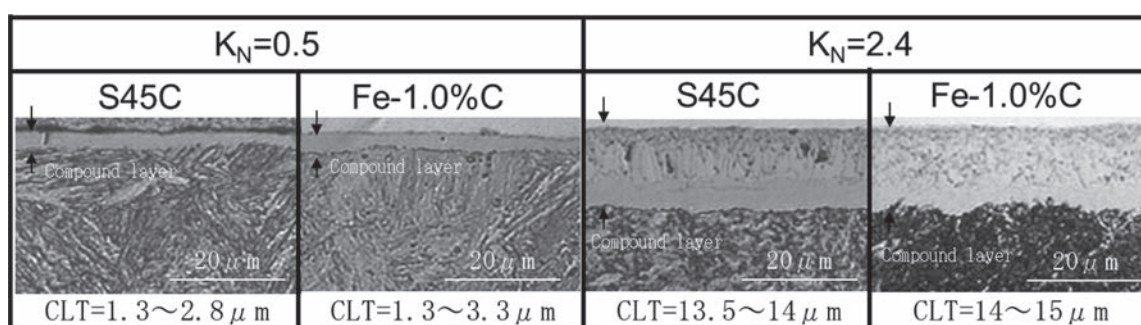


Fig. 5 Microstructures near the surface of gas-nitrided S45C and Fe-1.0 mass%C steels at 773 K for 72 ks under $K_N = 0.5$ and 2.4, respectively.

る傾向がみられた。S45C 鋼や Fe-1.0 mass %C 鋼でも K_N や温度が高くなるほど化合物層中のポーラス領域が増加する傾向は同じであった。ポーラス構造は最表面から深さ方向へ向かって生成しているため、前項の X 線回折においては、このポーラスが形成された領域中の相構造を解析していることになる。

3.4 X 線回折結果と計算結果の比較

3.2 節に述べたように、各温度で K_N 値が最も低い水準 (450°C- K_N 0.27, 500 °C- K_N 0.15, 550 °C- K_N 0.09) と 550°C- K_N 2.4 の結果は、いずれの鋼とも計算結果と実験結果とが一致せず、その他の水準においては、炭素量の多い鋼種ほど計算結果と実験結果が一致しない結果となった。これらの原因について以下に考察する。

まず、各温度で K_N 値が最も低い水準において、実験結果がいずれの鋼種も計算結果である α とセメンタイトの二相とはならず、 α 単相となる理由については、S10C 鋼は母材の炭素量が少なく窒化処理温度でのセメンタイト生成量は

2%未満であるため X 線で同定することは困難であったことが考えられる。また、ガス窒化処理により表面に侵入した固溶窒素の影響によって、炭素原子の鋼表面への拡散と雰囲気による脱炭現象が認められており⁽¹⁾、S45C 鋼と Fe-1.0 mass %C 鋼については、窒化処理中の脱炭現象により、鋼表面におけるセメンタイトの析出量が減少したものと推察される。

次に、550°C- K_N 2.4-72 ks の条件に対して計算結果ではいずれの鋼種も ε 単相であるが、実験結果では γ' と ε の二相となった理由について考察する。Fig. 4 の光学顕微鏡組織観察結果から温度や K_N 値が高くなるほどポーラス構造の割合が多くなる傾向がみられた。ポーラスの生成機構については、Hosmani ら⁽¹⁸⁾ が鉄や鉄合金に対する報告をしており、化合物層中の窒素原子が粒界などで再結合することによって N_2 分子が発生し、その結果として形成されることを説明している。したがって、ポーラス層が他の条件よりも顕著に形成されている 550°C- K_N 2.4-72 ks の条件においては、ポーラス形

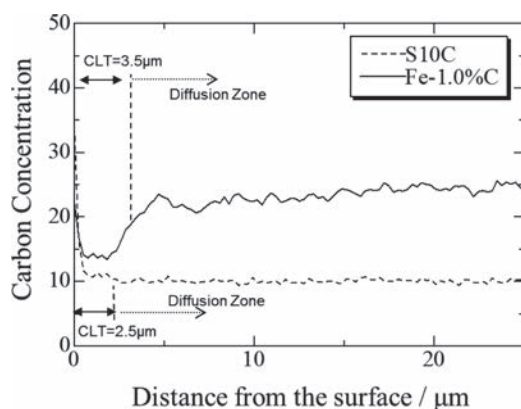


Fig. 6 Carbon concentration profiles for S10C and Fe-1.0%C steels gas-nitrided at 773 K for 72 ks under $K_N = 0.5$.

成による脱炭反応により化合物層中のNが減少したことが他の条件と比べて計算結果との誤差が大きかったものと推察される。

最後に、炭素量が多い鋼種ほど計算結果と実験結果が一致しないという結果についてであるが、この理由として、Table 3の3鋼種夫々のX線回折分析結果は、いずれの窒化条件においても同じであり、かつS10C鋼では計算結果と実験結果が比較的良好に一致していることから、S10C鋼よりも炭素量が多いS45C鋼、Fe-1.0 mass% C鋼の2鋼種については脱炭により表面側は低炭素鋼であるS10C鋼の炭素量に近い値になったと推察される。Fig. 6に、Fe-1.0 mass% C鋼とS10C鋼について、500℃- K_N 0.5-72 ksガス窒化処理後の炭素および窒素の深さ方向分布をEPMA分析結果として示す。S10C鋼とFe-1.0 mass% C鋼で、表面～約1.0 μmの間で炭素が濃化する傾向がみられるものの、S10C鋼では化合物層中で脱炭している様子は見られず、一方でFe-1.0 mass% C鋼では化合物層中において、拡散層/化合物層界面から表面に向かって脱炭している様子が確認される。したがって、S45C鋼とFe-1.0 mass% C鋼で表面相構造が一致しない原因は窒化処理中の脱炭によるものと考えられる。この窒化処理中の脱炭現象は、化合物層中では拡散層よりも活量が小さくなるため炭素が表面側へ拡散し、かつ雰囲気的作用によって表面で脱炭現象が生じたものと考えられている⁽¹⁾。

以上のことから、最も高温・高 K_N であった550℃- K_N 2.4-72 ksのポーラス構造が顕著に生成する条件を除いては、低合金鋼において形成される表面相構造は鋼材炭素量に依存せず低炭素鋼S10C鋼の結果と皆同じ結果になることが明らかとなり、この原因は、窒化処理中の表面脱炭現象にあると推察された。これまで窒化処理による脱炭現象は報告されているものの、Lehrer図との相関関係は不明であった。本研究の結果から、低合金鋼のLehrer図をCALPHAD法により計算する際には、窒化処理中の脱炭を考慮することで妥当なLehrer図を得られることが示された。

4. 結 言

Fe-0.1, 0.45, 1.0 mass% C 二元合金を対象に熱力学計算に

よりLehrer図を作成し、 γ' 相と ϵ 相の相安定性に及ぼす合金元素の影響を評価した。そして、3種類の低合金鋼、S10C (0.1 mass% C)、S45C (0.45 mass% C)、1.0 mass% C鋼を用い、450℃、500℃、550℃の各温度と、純鉄のLehrer図上において α 相、 γ' 相、 ϵ 相の相境界前後の K_N 値を与える条件のもとガス窒化処理を行い、微小角入射X線回折法による表面相構造解析からLehrer図の計算結果と母材炭素量の相関関係を明らかにした。本研究で得られた結論を以下に示す。

- (1) CALPHAD法によるLehrer図の計算結果から、炭素の添加は ϵ 相を低温・低 K_N 側へ安定化させる。その結果、炭素量の増加に伴い γ' 相の存在領域は低温・低 K_N 側へ縮小または消滅する。
- (2) 母材炭素量の異なる低合金鋼に対するガス窒化処理結果から、一部のポーラス構造が顕著にみられる高温・高 K_N 条件を除いて、得られる表面相構造は鋼材炭素量に依存せず、低炭素鋼S10Cの結果とすべて一致する。これはガス窒化処理中の表面脱炭現象によるものと推察される。

謝 辞

EPMAの測定についてご協力頂きました高木眞一博士（神奈川県産業技術センター）に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) ディーター・リートケほか：鉄の窒化と軟窒化，アグネ技術センター，p.41, p.51, p.106, p.158 (2011)。
- (2) Pietzsch, S., and Bohmer, S.: J. of Heat Treatment and Materials, **51**, p.364 (1996)。
- (3) Spies, H.-J., and Hock, K.: J. of Heat Treatment and Materials, **51**, p.233 (1996)。
- (4) Lehrer, E.: Zeitschrift fur Elektrochemie, **36**, p.383 (1930)。
- (5) 宮本吾郎：第2回熱処理技術セミナーテキスト，日本熱処理技術協会，p.1-1 (2008)。
- (6) 平岡 泰，牟田口誉晃，星野新一，渡邊陽一：日本パーカライジング技報，**25**, p.56 (2013)。
- (7) Du, H.: J. of Phase Equilibria, **14**, p.682 (1993)。
- (8) Chen, S.-L., Daniel, S., Zhang, F., Chang, Y.A., Yan, X.-Y., Xie, F.-Y., Schmid-Fetzer, R., and Oates, W.A.: CALPHAD, **26**, p.175 (2002)。
- (9) CompuTherm LLC: website, <http://www.compu-therm.com/>
- (10) 阿部太一：材料設計工学（計算熱力学編），内田老鶴園，p.1 (2011)。
- (11) 西澤泰二：講座・現代の金属学・材料編 第2巻 ミクロ組織の熱力学第2版，日本金属学会，p.68 (2006)。
- (12) Dinsdale, A.T.: CALPHAD, **15**, p.317 (1991)。
- (13) Mittemeijer, E.J., and Slycke, J.T.: Surface Engineering, **12**, p.152 (1996)。
- (14) United Process Controls LLC: website, http://www.group-upc.com/MF/Eng_MF/Heat/hydrogen_sensor.htm
- (15) (株)リガク：X線回折ハンドブック第6版，p.107 (2010)。
- (16) 高山 透，松本義朗：分析科学，**38**, p.500 (1989)。
- (17) カリティ：X線回折要論第7版，アグネ，p.266 (1988)。
- (18) Hosmani, S.S., Schacherl, R.E., and Mittemeijer, E.J.: HTM, Z. Werkst. Wamebeh. Fertigung, **63**, 3, p.139 (2008)。